

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

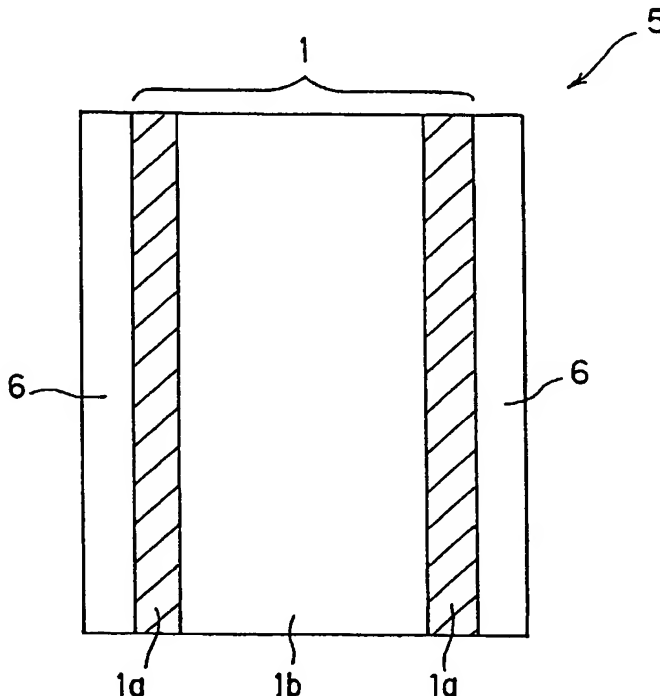
(10) 国際公開番号  
WO 2004/028690 A1

- (51) 国際特許分類7: B01J 35/04, 32/00, 37/00, B01D 53/86
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011309
- (22) 国際出願日: 2003年9月4日 (04.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-278657 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 貞昭 (HIRAI, Sadaaki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB CATALYST CARRIER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ハニカム触媒担体及びその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb catalyst carrier (5) which has a cell structure (1) comprising a porous material and being formed into the form of a honeycomb having a plurality of cells and an outer wall (6) comprising a porous material and being arranged so as to cover the periphery of the cell structure (1), wherein an impregnated portion (1a) impregnated with a water-insoluble organic or inorganic material to be destructed by combustion is formed in the outermost portion having a predetermined thickness of the porous material constituting the cell structure (1).

(57) 要約: 本発明のハニカム触媒担体5は、多孔質体からなり、複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体1と、セル構造体1の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁6とを備えてなるハニカム触媒担体であり、セル構造体1を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分1aが形成されてなるものである。



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ハニカム触媒担体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、そのセル構造体の外周部を被覆するように配設された外壁とを備えるハニカム触媒担体及びその製造方法に関する。詳しくは、触媒担持工程において、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができ、かつ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化し得るハニカム触媒担体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

自動車の排ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 及び炭化水素 ( $\text{HC}$  : Hydro Carbon) 等を浄化する触媒を担持するための触媒担体として、セラミックからなるハニカム構造の触媒担体 (ハニカム触媒担体) が用いられている。ハニカム触媒担体は、多数の細孔を有する多孔質体からなるとともに、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されており、その複数のセルの内部 (セルを区画する隔壁) に触媒液を含浸させ、乾燥し、焼き付けることによって、触媒を担持させることができる。

そして、ディーゼルエンジン車の排ガス規制が問題となっている近年にあっては、トラックやバス等の排気量が大きい大型車両に搭載するために、大型のハニカム触媒担体の需要が多い。このような大型のハニカム触媒担体は、極めて薄い隔壁によって区画されたハニカム構造体であるが故に、機械的強度が低いという問題がある。そこで、ハニカム触媒担体をはじめとする大型のハニカム構造体においては、機械的強度を向上させ、使用時の変形や破損等を防止するために、補強手段を配設することが行われている。例えば、図 2 に示すように、ハニカム構造のセル構造体 21 の外周部に外壁 26 を設けて機械的強度を向上させることが提案されている (例えば、実用新案第 2090481 号公報、特許第 2604876 号公報参照)。

ところが、上記のような外壁 2 6 を備えたハニカム触媒担体 2 5 にあっては、複数のセル 2 3 の内部（セル 2 3 を区画する隔壁 2 4）に触媒液を含浸させ、これを乾燥し、焼き付ける触媒担持工程において、外壁 2 6 にクラックが発生したり、或いはセル構造体 2 1 から外壁 2 6 が剥離するという問題があった。また、前記触媒担持工程において、ハニカム触媒担体 2 5 の各部分における触媒成分の濃度分布が不均一になるという問題があった。より具体的には、ハニカム触媒担体 2 5 の外周部近傍の触媒濃度が高濃度となる一方、ハニカム触媒担体 2 5 の中心部近傍の触媒濃度が低濃度となるという現象が生じていた。

#### 発明の開示

本発明は上述のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、外壁を備えたハニカム触媒担体に関し、触媒担持工程において、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができ、かつ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化し得るハニカム触媒担体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、ハニカム触媒担体を構成するセル構造体において、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成すること等によって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下のハニカム触媒担体及びその製造方法を提供するものである。

〔1〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなるハニカム触媒担体。

〔2〕 前記含浸部分が、前記セル構造体を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式（1）に規定される透過性（ $k$ ）が低い上記〔1〕に記載のハニカム触

媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu\text{m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量 / 圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

[3] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記セル構造体の外周部と、前記外壁の内周面との間に、無機物質からなる中間層が形成されてなるハニカム触媒担体。

[4] 前記中間層が、前記セル構造体を構成する多孔質体よりも下記式 (1) に規定される透過性 (k) が低い上記 [3] に記載のハニカム触媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu\text{m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量 / 圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

[5] 前記含浸部分又は前記中間層の前記透過性 (k) が、 $0.70 \mu\text{m}^2$  以下である上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

〔6〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃烧により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなるハニカム触媒担体。

〔7〕 前記含浸部分が、前記外壁を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式（1）に規定される透過性（ $k$ ）が低い上記〔6〕に記載のハニカム触媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \cdots (1)$$

$k$  : 透過性 ( $\mu \text{ m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ )

$L$  : サンプル厚 (mm)

$A$  : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量／圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

〔8〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記外壁を構成する多孔質体の全体が、燃烧により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分であるハニカム触媒担体。

〔9〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記外壁の外周部を被覆するように、燃烧により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質からなる被膜が形成されてなるハニカム触媒担体。

〔10〕 前記被膜が、前記外壁を構成する多孔質体よりも下記式（1）に規定される透過性（ $k$ ）が低い上記〔9〕に記載のハニカム触媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

$k$ ：透過性（ $\mu\text{m}^2$ ）

$\mu$ ：20℃における空気の粘性係数（ $\mu\text{Pa} \cdot \text{秒}$ ）

$L$ ：サンプル厚（ $\text{mm}$ ）

$A$ ：サンプルの空気透過面積（ $\text{cm}^2$ ）

$\Delta Q / \Delta P$ ：流出空気流量／圧縮空気圧の傾き（（ $\text{cc} / \text{秒}$ ）／ $\text{psi}$ ）

〔11〕 前記含浸部分を含む外壁、前記外壁を構成する多孔質体の全体、又は前記被膜が形成された外壁の前記透過性（ $k$ ）が、 $0.04 \mu\text{m}^2$ 以下である上記〔6〕～〔10〕のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

〔12〕 前記有機物質が、石油系炭化水素油、シリコンオイル、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、又はこれらの混合物である上記〔1〕、〔2〕、〔5〕～〔8〕、又は〔11〕のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

〔13〕 前記無機物質が、セラミックゾル、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物である上記〔1〕、〔2〕、又は〔5〕～〔11〕のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

〔14〕 前記無機物質が、1種又は2種以上のセラミックである上記〔3〕～〔5〕、又は〔9〕～〔11〕のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

〔15〕 前記有機物質が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、或いは天然又は合成のゴムである上記〔9〕～〔11〕のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

〔16〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体において、前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有

機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成した後、前記セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設するハニカム触媒担体の製造方法。

〔17〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部に、無機物質を付着させて中間層を形成した後、前記中間層を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設するハニカム触媒担体の製造方法。

〔18〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成するハニカム触媒担体の製造方法。

〔19〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体の全体に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成するハニカム触媒担体の製造方法。

〔20〕 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を付着させて被膜を形成するハニカム触媒担体の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面図である。

図2は、外壁を備えたハニカム触媒担体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図3は、本発明のハニカム触媒担体を構成するセル構造体をその中心軸に垂直



な平面で切断した断面図である。

図4は、複数のセルを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体の模式的断面図である。

図5は、本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面図である。

図6は、本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面図である。

図7は、本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のハニカム触媒担体の実施の形態を図面を参照しつつ具体的に説明する。

本発明者は、本発明のハニカム触媒担体を開発するに際し、まず、触媒担持工程において、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう理由を検討した。その結果、触媒担持工程において、複数のセルの内部（セルを区画する隔壁）に触媒液を含浸させ、これを乾燥する場合には、乾燥機の加熱体（ヒータ等）がハニカム触媒担体の外周側に設置されていること等の理由により、ハニカム触媒担体の外周側から乾燥が進行するため、これに伴って、触媒液がハニカム触媒担体の外周側（外壁側）に移動してしまい、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布が不均一になることに起因して、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまうということを見出した。

より具体的に説明すると、上記の現象により、ハニカム触媒担体の外周部近傍の触媒濃度が高濃度となるため、この高濃度の触媒成分が乾燥時に結晶化ないし膨張し、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまうのである。

上記のように、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまうのは、触媒担持工程における乾燥に伴って、触媒液がハニカム触媒

担体の外周側（外壁側）に移動してしまうことに起因するものであるため、このような事態を防止するためには、触媒液のハニカム触媒担体の外周側（外壁側）への移動を抑制すればよいということになる。

そこで、本発明においては、ハニカム触媒担体を構成するセル構造体において、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成することとした。このようにすると、触媒担持工程における乾燥時において、ハニカム触媒担体の外周側に乾燥機の加熱体が配置されていたとしても、触媒液のハニカム触媒担体の外周側（外壁側）への移動が抑制されるため、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう事態を有効に防止することができる。また、この結果として、ハニカム触媒担体の外周部近傍の触媒濃度が高濃度となる一方、ハニカム触媒担体の中心部近傍の触媒濃度が低濃度となるという問題も回避することができ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することが可能となる。

#### （１） 第１の実施形態

本発明の第１の実施形態は、例えば、図１に示すように、セル構造体１を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成してなるハニカム触媒担体５である。このようなハニカム触媒担体５では、含浸部分１aは、セル構造体１を構成する多孔質体の他の部分１bよりも透過性が低くなる。なお、本発明に言う「透過性」とは、下記式（１）によって規定される「透過性（k）」である（測定方法の詳細については、実施例の項において説明する）。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu \text{ m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量／圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

例えば、図3に示すように、セル構造体1は、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって、流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されている。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、セラミックからなる焼結体、特に、コーゼライトからなる焼結体が好適に用いられる。コーゼライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。このようなセル構造体は、例えば、適当な粘度に調整した坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形し、乾燥し、焼成する方法等により製造することが可能である。

セル構造体としては、例えば、図4に示すような、複数のセル43の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部42によって目封じした構造のセル構造体41が用いられる場合がある。このような構造のセル構造体41によれば、被処理ガス $G_1$ を入口側端面Bからセル43に導入すると、ダストやパーティキュレートが隔壁44において捕集される一方、多孔質の隔壁44を透過して隣接するセル43に流入した処理済ガス $G_2$ が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガス $G_1$ 中のダストやパーティキュレートが分離された処理済ガス $G_2$ を得ることができる。即ち、触媒担体にフィルタとしての機能を付加することができる点において好ましい。

本実施形態のハニカム触媒担体は、セル構造体において、セル構造体を構成す

る多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成した後、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することによって製造することができる。

有機物質を含浸させた場合には、セル構造体を構成する多孔質体の透過性を低下せしめることができることに加え、触媒担持工程における焼き付けの際に、有機物質が焼失するため、ハニカム触媒体（ハニカム触媒担体に触媒が担持された状態のものを意味する）の内部に本来不要な有機物質が残存することがないという利点がある。また、ハニカム触媒体が必要以上に高剛性とならず、耐熱衝撃性が低下することもない点において好ましい。

上記有機物質は、触媒液の含浸時に溶解してしまうことを防止するため、非水溶性であることが必要であるが、燃焼により焼失するものであってもよい。少なくとも触媒担持工程における乾燥（50～150℃程度）の際に、透過性が低くなっていれば、触媒液の移動を防止することができるため、本発明の効果を得ることができるからである。従って、その後の焼き付け（400～600℃程度）の際に、含浸した有機物質が燃焼により焼失してしまっても、問題が生じることはない。上記有機物質としては、例えば、石油系炭化水素油、シリコンオイル、熱可塑性樹脂（エチレン酢酸ビニール共重合体、ポリエチレン等）、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂等）、ワックス（パラフィンワックス、動植物性ワックス、合成ワックス等）、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。

上記有機物質の代わりに、無機物質を含浸させることによっても、セル構造体を構成する多孔質体の透過性を低下せしめることができる。上記無機物質としては、例えば、セラミックゾル（シリカゾル、アルミナゾル等）、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。

なお、含浸部分は、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に形成されるが、セル構造体の最外周部分に隙間なく含浸部分が形成されている限りにおいて、その厚さは特に限定されるものではない。例えば、セル構造体の中心部近傍まで含浸部分が形成されていてもよい。

上記含浸部分が形成されたセル構造体の外周部には、これを被覆するように多孔質体からなる外壁が配設される。

上記のような外壁は、セル構造体の外周部に、外壁形成用のセラミックコート材を塗布した後、これを乾燥する方法等により配設することが可能である。ここでは、高温の焼成（コーゼライトであれば、 $1400 \sim 1450^{\circ}\text{C}$ 程度）を行わず、比較的低温の乾燥（ $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ）のみに止めているため、含浸された有機物質が焼失することはない。但し、含浸させる物質として、無機物質を用いる場合には、更に高温の乾燥を実施してもよい。なお、外壁形成用のセラミックコート材としては、セラミック焼結体（特に、コーゼライト焼結体）を粉碎してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたものを好適に用いることができる。

外壁の厚さは特に限定されないが、通常は、 $0.3 \sim 2.0 \text{ mm}$ 程度である。 $0.3 \text{ mm}$ より小さいと、外壁が薄くなるため、ハニカム触媒担体の強度の維持が難しくなることがある。 $2.0 \text{ mm}$ より大きいと外壁内での温度勾配がつき易くなるため、耐熱衝撃性が低下することがある。

上記第1の実施形態の他、以下に掲げる第2～第4の実施形態によっても、本発明の効果を享受することができる。なお、以下の項には、第2～第4の実施形態の特徴点についてのみ言及する。この特徴点以外の部分については、第1の実施形態と全く同様に行うことができる。

## （2） 第2の実施形態

本発明の第2の実施形態は、例えば、図5に示すように、セル構造体1の外周部と、外壁6の内周面との間に、無機物質からなる中間層7が形成されてなるハニカム触媒担体5である。即ち、第1の実施形態がセル構造体の一部に含浸部分を形成したのとは異なり、本実施形態はセル構造体とは別個に中間層を形成するものである。このようなハニカム触媒担体5では、中間層7は、セル構造体1を構成する多孔質体よりも透過性が低くなる。

本実施形態のハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部に、無機物質を付着させて中間層を形成した後、その中間層を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することによって製造することができる。

本実施形態のハニカム触媒担体は、セル構造体とは別個に中間層を形成するものであるため、中間層を構成する物質を燃焼により焼失する有機物質とすると、触媒担持工程における焼き付けの際に、有機物質が焼失し、セル構造体と外壁との剥離が発生するおそれがある。従って、本実施形態における中間層は、無機物質により構成する必要がある。

中間層を構成する無機物質は、セル構造体を構成する多孔質体よりも透過性が低い限りにおいて特に限定されないが、1種又は2種以上のセラミック（シリカ、アルミナ等）を好適に用いることができ、具体的には、セラミック粉末を主成分とする材料をスラリー状とした中間層形成用のセラミックスラリーを、セル構造体の外周部に塗布した後、これを乾燥し、所望により焼成する方法等により中間層を配設することが可能である。中間層の透過性を更に低下せしめるために、セラミックゾル（シリカゾル、アルミナゾル等）等を併用してもよい。具体的には、セル構造体の外周部に、中間層形成用のセラミックスラリー等を塗布・乾燥等して中間層を作製した後、その中間層にセラミックゾルを任意の回数含浸させ、透過性を更に低下せしめることもできる。

上述した第1の実施形態、及び第2の実施形態においては、含浸部分又は中間層の透過性を $0.70\mu\text{m}^2$ 以下とすることが好ましい。透過性が $0.70\mu\text{m}^2$ を超えると、触媒液のハニカム触媒担体の外周側（外壁側）への移動を抑制できず、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう場合がある。なお、通常、セル構造体を構成する多孔質体の透過性は $0.8\sim 5.0\mu\text{m}^2$ 程度である。

### （3） 第3の実施形態

本発明の第3の実施形態は、例えば、図6に示すように、外壁6を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分6aが形成されてなるハニカム触媒担体5である。即ち、第1の実施形態がセル構造体の一部に含浸部分を形成したのとは異なり、本実施形態は外壁の一部に含浸部分を形成するものである。このようなハニカム触媒担体5では、含浸部分6aは、外壁6を構成する多孔質体の他の部分6bよりも透過性が低くなる。

本実施形態のハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成することによって製造することができる。

第3の実施形態においては、外壁を構成する多孔質体の全体が、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分であってもよい。このようなハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、外壁を構成する多孔質体の全体に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成することによって製造することができる。

上記有機物質としては、第1の実施形態と同様のもの、例えば、石油系炭化水素油、シリコンオイル、熱可塑性樹脂（エチレン酢酸ビニール共重合体、ポリエチレン等）、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂等）、ワックス（パラフィンワックス、動・植物性ワックス、合成ワックス等）、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。上記無機物質も、第1の実施形態と同様のもの、例えば、セラミックゾル（シリカゾル、アルミナゾル等）、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。

なお、含浸部分は、外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分、又は全体に形成されるが、何れの場合も外壁の最外周部分に隙間なく含浸部分が形成されていればよい。

#### （4） 第4の実施形態

本発明の第4の実施形態は、例えば、図7に示すように、外壁6の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質からなる被膜が形成されてなるハニカム触媒担体5である。即ち、第3の実施形態が外壁の一部、或いは全体に含浸部分を形成したのとは異なり、本実施形態は外壁とは別個に被膜を形成するものである。このようなハニカム触媒担体5では、被膜8は、外壁6を構成する多孔質体よりも透過性が低くなる。

本実施形態のハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼

失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を付着させて被膜を形成することによって製造することができる。

被膜を構成する有機物質としては、熱可塑性樹脂（エチレン酢酸ビニール共重合体、ポリエチレン等）、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂等）、ワックス（パラフィンワックス、動・植物性ワックス、合成ワックス等）、或いは天然又は合成のゴム、具体的には、天然ゴム（ラテックス）等を好適に用いることができ、外壁の外周部に、これらの有機物質を塗布する方法等により被膜を形成することが可能である。

被膜を構成する無機物質としては、外壁を構成する多孔質体よりも透過性が低い限りにおいて特に限定されないが、1種又は2種以上のセラミック（シリカ、アルミナ等）を好適に用いることができ、具体的には、セラミック粉末を主成分とする材料をスラリー状とした被膜形成用のセラミックスラリーを、外壁の外周部に塗布した後、これを乾燥し、所望により焼成する方法等により被膜を配設することが可能である。膜の透過性を更に低下せしめるために、セラミックゾル（シリカゾル、アルミナゾル等）等を併用してもよい。具体的には、外壁の外周部に、被膜形成用のセラミックスラリー等を塗布・乾燥等して被膜を作製した後、その被膜にセラミックゾルを任意の回数含浸させ、透過性を更に低下せしめることもできる。

上述した第3の実施形態、及び第4の実施形態においては、含浸部分を含む外壁、外壁を構成する多孔質体の全体、又は被膜が形成された外壁の透過性を $0.04 \mu\text{m}^2$ 以下とすることが好ましい。透過性が $0.04 \mu\text{m}^2$ を超えると、触媒液のハニカム触媒担体の外周側（外壁側）への移動を抑制しきれず、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう場合がある。なお、通常、外壁を構成する多孔質体の透過性は $0.045 \sim 0.1 \mu\text{m}^2$ 程度である。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### [セル構造体の製造]

まず、以下の方法によりセル構造体を製造した。タルク、カオリン、アルミナ



、シリカ等を、焼成後の組成がコーゼライトの理論組成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) となるように混合したコーゼライト原料粉末に、成形助剤、造孔剤、及び水を加え、混合・混練してなる坯土を押出成形し、乾燥することによって、セル構造体（成形乾燥体）を製造した。この成形乾燥体については、複数のセルの開口部に目封じ材を導入し、乾燥することによって、複数のセルの入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体（成形乾燥体）とした（図4参照）。このセル構造体（成形乾燥体）を焼成して焼結体とした後、外周部を研削加工により除去して外径を調整し、外径270mmのセル構造体とした。なお、このセル構造体の長さは305mm、隔壁厚さは0.3mm、セルピッチは1.5mmである。

〔ハニカム触媒担体の製造〕

（比較例1）

上記セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材（コーゼライト焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの）を塗布し、乾燥することにより硬化させ、ハニカム触媒担体を得た。外壁の厚さは0.75mmとした。表1に示すように、セル構造体部分の透過性は0.99 ( $\mu\text{m}^2$ )、外壁部分の透過性は0.045 ( $\mu\text{m}^2$ ) であった。

(表 1)

	セル構造体 含浸部分	外壁 含浸部分	外壁 被膜	触媒成分濃度 (%)		外壁の剥離・クラック		セル構造体 ・セル構造体 +含浸部分	・外壁 ・外壁+含浸 部分/被膜
				基材 中心部	外壁部	剥離	クラック		
比較例1	-	-	-	0.8	9.5	数カ所発生	多量発生	0.99	0.045
実施例1	シリコンオイル	-	-	3.8	2.0	なし	少量発生	0.55	-
実施例2	石油系炭化水素油	-	-	3.8	1.8	なし	少量発生	0.51	-
実施例3	シカゾル	-	-	3.1	2.5	なし	少量発生	0.62	-
実施例4	パフインワックス	-	-	4.2	1.7	なし	少量発生	0.45	-
実施例5	-	シリコンオイル	-	4.5	1.8	なし	なし	-	0.008
実施例6	-	石油系炭化水素油	-	4.7	1.5	なし	なし	-	0.007
実施例7	-	シカゾル	-	4.0	2.1	なし	僅かに発生	-	0.010
実施例8	-	アルキルベンジ化合物	-	3.6	2.2	なし	僅かに発生	-	0.028
実施例9	-	-	天然ゴム(ラテックス)	4.8	1.2	なし	なし	-	0.009

## (実施例 1～4)

上記セル構造体の外周部全体に、シリコーンオイル（商品名：ジメチルシリコーンオイル／KF96-1000CS、信越化学工業株式会社製、実施例1）、石油系炭化水素油（商品名：ダイアナプロセスオイル／パラフィン系PW-90、出光興産株式会社製、実施例2）、シリカゾル（商品名：スノーテックス40、日産化学工業株式会社製、実施例3）、パラフィンワックス（商品名：SP-3035／融点60℃、日本精蠟株式会社製、実施例4）を塗布することにより、これらをセル構造体に含浸させ、含浸部分を形成した。なお、パラフィンワックスについては固形状であるので、温度70℃まで加熱して液状としてから、塗布を実施した。

その後、セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材（コーージェライト焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの）を塗布し、乾燥することにより硬化させ、ハニカム触媒担体を得た。外壁の厚さは0.75mmとした。表1に示すように、含浸部分を含むセル構造体の透過性は各々0.55 ( $\mu\text{m}^2$ )、0.51 ( $\mu\text{m}^2$ )、0.62 ( $\mu\text{m}^2$ )、0.45 ( $\mu\text{m}^2$ ) となり、含浸部分を形成しなかった比較例1の0.99 ( $\mu\text{m}^2$ ) より、いずれも低くなった。

## (実施例 5～8)

上記セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材（コーージェライト焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの）を塗布し、乾燥することにより硬化させた。外壁の厚さは0.75mmとした。その後、外壁の外周部全体にシリコーンオイル（商品名：ジメチルシリコーンオイル、KF96-1000CS、信越化学工業株式会社製、実施例5）、石油系炭化水素油（商品名：ダイアナプロセスオイル、パラフィン系PW-90、出光興産株式会社製、実施例6）、シリカゾル（商品名：スノーテックス40、日産化学工業株式会社製、実施例7）、アルキルシラン化合物（商品名：プロテクトジェルWS405、デグサジャパン株式会社、実施例8）を塗布し、これらを外壁に含浸させ、含浸部分を形成することにより、ハニカム触媒担体を得た。表1に示すように、含浸部分を含む外壁の透過性は各々0.008 ( $\mu\text{m}^2$ )、0.007

( $\mu\text{m}^2$ )、0.010 ( $\mu\text{m}^2$ )、0.028 ( $\mu\text{m}^2$ ) となり、含浸部分を形成しなかった比較例1の0.045 ( $\mu\text{m}^2$ ) より、いずれも低くなった。

(実施例9)

上記セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材（コージェライト焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの）を塗布し、乾燥することにより硬化させた。外壁の厚さは0.75mmとした。その後、外壁の外周部全体に天然ゴム／ラテックス（商品名：HYLATEX-HA／高アンモニアタイプ、野村貿易株式会社製）を塗布して外壁に付着させ、被膜（厚さ0.2mm）を形成することにより、ハニカム触媒担体を得た。表1に示すように、被膜が形成された外壁の透過性は0.009 ( $\mu\text{m}^2$ ) となり、被膜を形成しなかった比較例1の0.045 ( $\mu\text{m}^2$ ) より低くなった。

[透過性の測定]

上記比較例1、及び実施例1～9のハニカム触媒担体については、キャピラリー・フロー・ポロメータ（Capillary Flow Porometer）を用い、以下の方法により透過性を測定した。

まず、比較例1、及び実施例1～4については、セル構造体、及びその含浸部分の $\phi 30\text{mm} \times$  厚さ0.3mmの測定サンプルを、比較例1、及び実施例5～9については、外壁、及びその含浸部分又は被膜の $\phi 30\text{mm} \times$  厚さ0.8mmの測定サンプルを用意した。

次いで、各測定サンプルを $\phi 20\text{mm}$ のOリングにより上下方向から挟持することによってシールをして、圧縮空気が漏れないようにセットした。更に、各測定サンプルの下側より圧縮空気を導入し（0～1psiの圧力範囲で徐々に昇圧する）、各測定サンプルの上側より流出する空気流量（ $\Delta Q$ ：流出空気流量）を計測した。計測結果を下記式（1）に代入し、透過性 $k$  ( $\mu\text{m}^2$ ) を算出した。なお、 $\mu = 18.24$  ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{秒}$ )、 $L = 0.3$  (mm) 又は0.8 (mm)、 $A = 3.142$  ( $\text{cm}^2$ )（Oリングの外径が $\phi 20\text{mm}$ であるため）とした。その結果を表1に示す。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu\text{m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量／圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

なお、上記式(1)の $\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量／圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ ) は、各測定サンプルの下側より導入する空気圧 (0～1 psi の圧力範囲で徐々に昇圧) と各測定サンプルの上側より流出する空気流量との関係を測定し、導入空気圧と流出空気流量とが比例して直線的に変化する範囲内の傾きを、 $\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量／圧縮空気圧の傾きとしたものである。また、空気圧の単位である「psi」は、ポンド／平方インチを意味し、 $1 \text{ psi} = 6894.76 \text{ Pa}$ である。

#### [触媒担持]

上記比較例1、及び実施例1～9のハニカム触媒担体に、触媒液（特開平10-128118号公報等に記載されている硝酸塩系の水溶液／25％濃度）を含浸させた後、110℃の定温乾燥機内で乾燥し、550℃の電気炉で焼付けを実施し、ハニカム触媒担体のセルを区画する隔壁に触媒成分を担持させた。そして、セル構造体中心部と外壁部からサンプルを切り出して、各々のサンプルを誘導結合高周波プラズマ発光分析 (ICP) し、触媒成分濃度を測定 (定量) した。その結果を表1に示す。

#### [結果]

##### (比較例1)

表1に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度が低く、逆に、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度は高くなっ

てしまった。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布が不均一であった。また、外壁におけるクラックや外壁の剥離が多数発生した。

(実施例 1～4)

表 1 に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度低下を抑制することができ、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度を低くすることができた。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することができた。また、外壁の剥離は全く認められず、外壁におけるクラック発生についても大幅に抑制された。即ち、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができた。

(実施例 5～8)

表 1 に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度低下を抑制することができ、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度を低くすることができた。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することができた。また、外壁の剥離は全く認められず、外壁におけるクラック発生についても大幅に抑制された。即ち、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができた。

(実施例 9)

表 1 に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度低下を抑制することができ、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度を低くすることができた。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することができた。また、外壁の剥離、及び外壁におけるクラック発生は全く認められなかった。即ち、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができた。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のハニカム触媒担体は、ハニカム触媒担体を構成するセル構造体において、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成すること等としたので、触媒担持工程において、外壁におけるク

ラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができ、かつ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、

前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなるハニカム触媒担体。

2. 前記含浸部分が、前記セル構造体を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式(1)に規定される透過性(k)が低い請求項1に記載のハニカム触媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu \text{ m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu \text{ P a} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量 / 圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

3. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、

前記セル構造体の外周部と、前記外壁の内周面との間に、無機物質からなる中間層が形成されてなるハニカム触媒担体。

4. 前記中間層が、前記セル構造体を構成する多孔質体よりも下記式(1)に規定される透過性(k)が低い請求項3に記載のハニカム触媒担体。



$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu \text{ m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量 / 圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

5. 前記含浸部分又は前記中間層の前記透過性 (k) が、 $0.70 \mu \text{ m}^2$ 以下である請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

6. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、

前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなるハニカム触媒担体。

7. 前記含浸部分が、前記外壁を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式 (1) に規定される透過性 (k) が低い請求項6に記載のハニカム触媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu \text{ m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu \text{ Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量 / 圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

8. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、

前記外壁を構成する多孔質体の全体が、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分であるハニカム触媒担体。

9. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、

前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質からなる被膜が形成されてなるハニカム触媒担体。

10. 前記被膜が、前記外壁を構成する多孔質体よりも下記式(1)に規定される透過性(k)が低い請求項9に記載のハニカム触媒担体。

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left( \frac{\Delta Q}{\Delta P} \right) \quad \dots (1)$$

k : 透過性 ( $\mu\text{m}^2$ )

$\mu$  : 20℃における空気の粘性係数 ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{秒}$ )

L : サンプル厚 (mm)

A : サンプルの空気透過面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta Q / \Delta P$  : 流出空気流量 / 圧縮空気圧の傾き ( $(\text{cc} / \text{秒}) / \text{psi}$ )

11. 前記含浸部分を含む外壁、前記外壁を構成する多孔質体の全体、又は前記被膜が形成された外壁の前記透過性(k)が、 $0.04 \mu\text{m}^2$ 以下である請求項6～10のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

12. 前記有機物質が、石油系炭化水素油、シリコンオイル、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、又はこれらの混合物である請求項1、2、5～8、11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

13. 前記無機物質が、セラミックゾル、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物である請求項1、2、又は5～11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

14. 前記無機物質が、1種又は2種以上のセラミックである請求項3～5、又は9～11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

15. 前記有機物質が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、或いは天然又は合成のゴムである請求項9～11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

16. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体において、前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成した後、前記セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設するハニカム触媒担体の製造方法。

17. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部に、無機物質を付着させて中間層を形成した後、前記中間層を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設するハニカム触媒担体の製造方法。

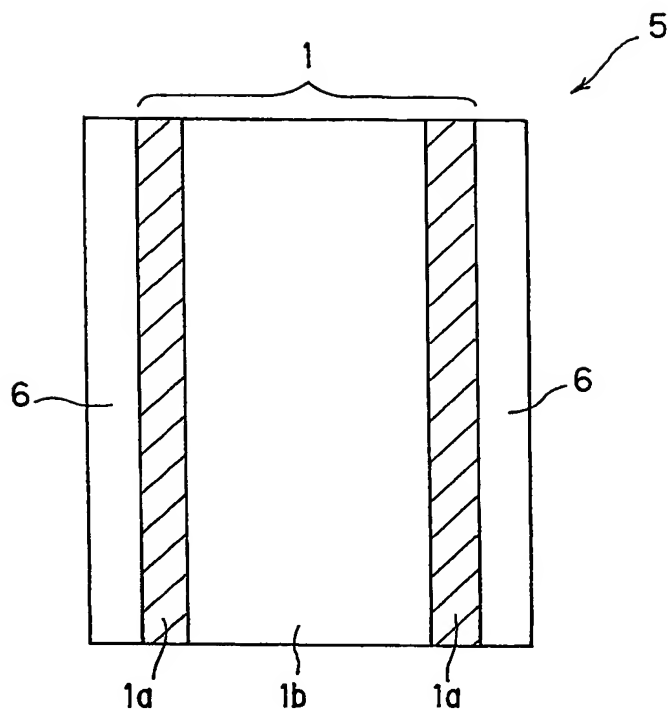
18. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成するハニカム触媒担体の製造方法。

19. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体の全体に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成するハニカム触媒担体の製造方法。

20. 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を付着させて被膜を形成するハニカム触媒担体の製造方法。

1 / 5

図 1



2 / 5

図 2

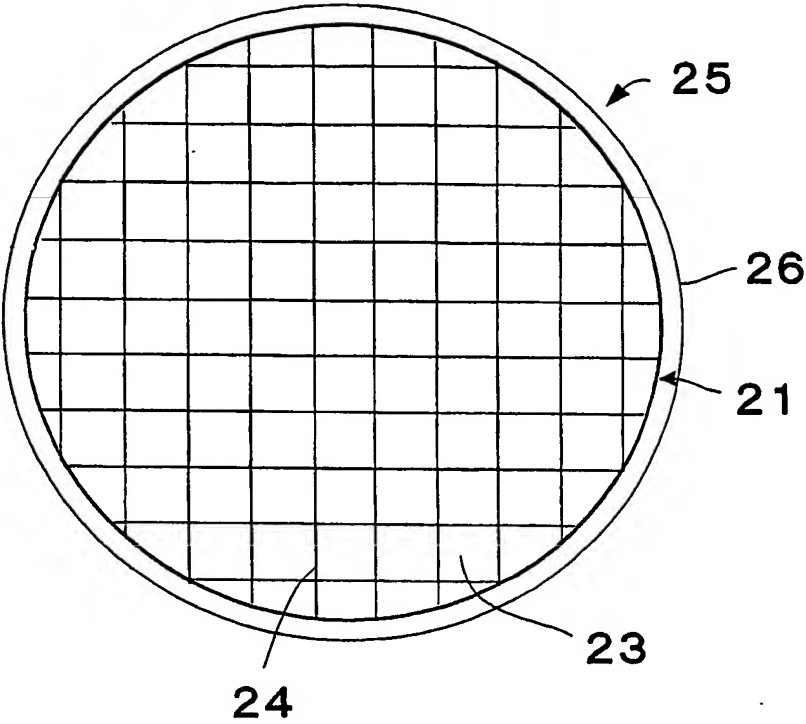
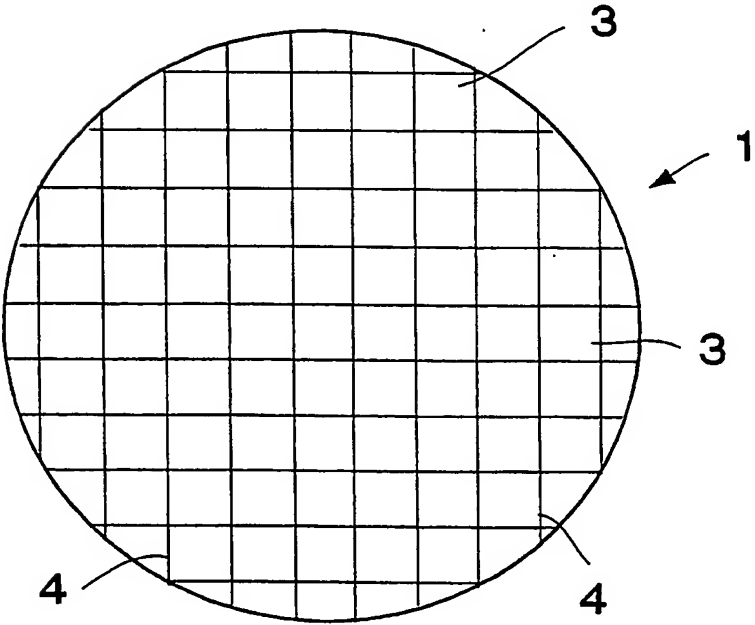


図 3



3 / 5

図 4

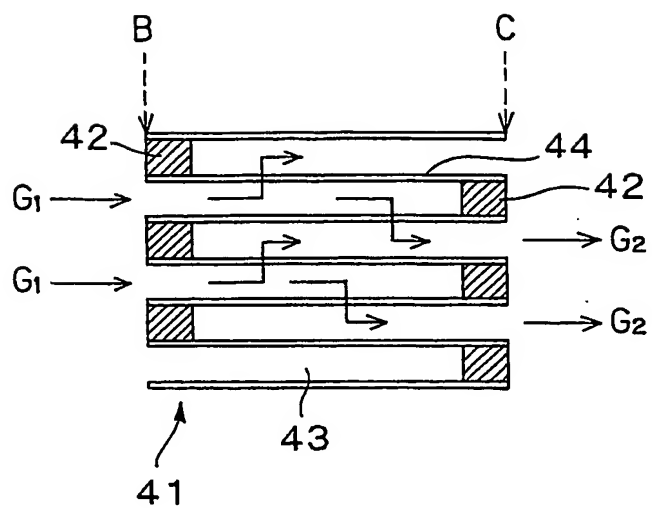
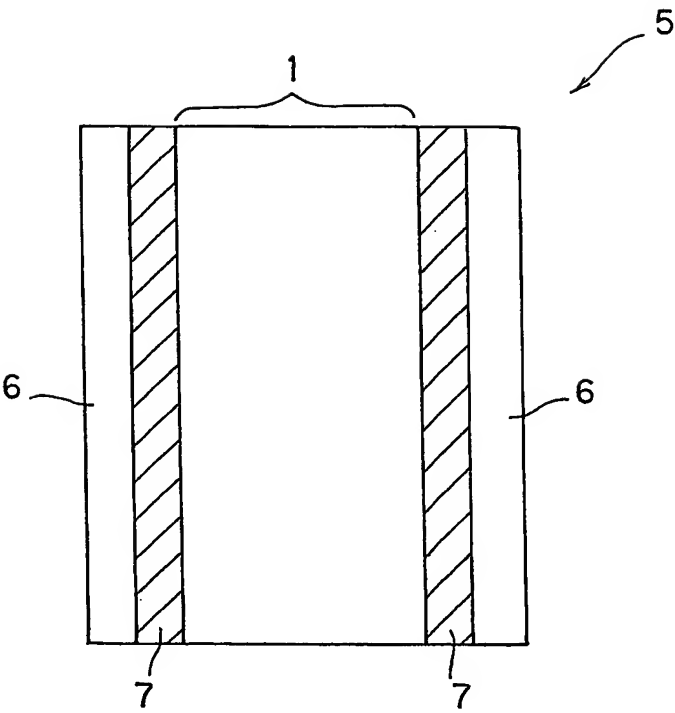


図 5





5 / 5

図 6

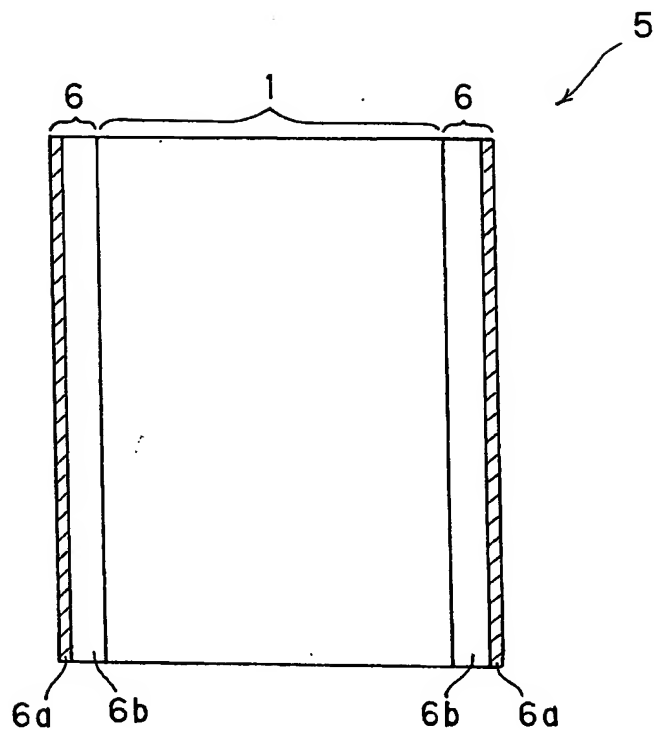
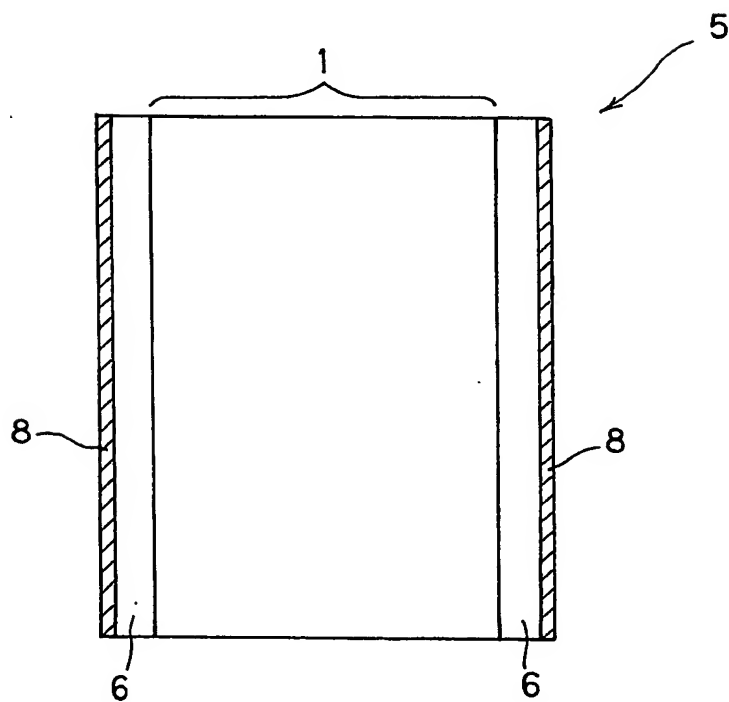


図 7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11309

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/04, B01J32/00, B01J37/00, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 283224 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 21 September, 1988 (21.09.88), Claim 1 & Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 37125/1987 (Laid-open No. 144836/1988) Claim 1 & US 4840827 A	1-20
A	EP 449556 A2 (NGK INSULATORS, LTD.), 02 October, 1991 (02.10.91), Claim 1 & JP 3-275309 A Claim 1 & US 5188779 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 November, 2003 (25.11.03)

Date of mailing of the international search report  
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11309

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 965735 A2 (NGK INSULATORS, LTD.), 22 December, 1999 (22.12.99), Claims 1, 2, 7 & JP 2000-809 A Claims 1, 2, 7 & US 2002/22109 A1	1-20
A	US 2002/4454 A1 (DOMESLE, Rainer), 10 January, 2002 (10.01.02), Claims 1, 6 & JP 2002-11353 A Claims 1, 6 & EP 1153659 A1	1-20
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 113034/1985 (Laid-open No. 22823/1987) (Toshiba Corp.), 12 February, 1987 (12.02.87), Claim 1 (Family: none)	1-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J35/04, B01J32/00, B01J37/00, B01D53/86

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 283224 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 1988.09.21, 請求項1 & 日本国実用新案登録出願62-37125号 (日本国実用新案 登録出願公開63-144836号) の願書に添付した明細書及び 図面の内容を記録したマイクロフィルム, 請求項1 & US 4840827 A	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.11.03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 449556 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 1991. 10. 02, 請求項1 &JP 3-275309 A, 請求項1 &US 5188779 A	1-20
A	EP 965735 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 1999. 12. 22, 請求項1, 請求項2, 請求項7 &JP 2000-809 A, 請求項1, 請求項2, 請求項7 &US 2002/22109 A1	1-20
A	US 2002/4454 A1 (DOMESLE, Rainer) 2002. 01. 10, 請求項1, 請求項6 &JP 2002-11353 A, 請求項1, 請求項6 &EP 1153659 A1	1-20
A	日本国実用新案登録出願60-113034号 (日本国実用新案 登録出願公開62-22823号) の願書に添付した明細書及び 図面の内容を記録したマイクロフィルム (株式会社東芝) 1987. 02. 12, 請求項1 (ファミリーなし)	1-20